

Title	Studies on Enantioselective Addition to C=C Bonds Catalyzed by Transition Metal-Phosphine-Phosphite Complexes( Abstract_要旨 )
Author(s)	Horiuti, Toshihide
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1997-03-24
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/202317">http://hdl.handle.net/2433/202317</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	ほり うち とし ひで 堀 内 俊 秀
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1628 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Enantioselective Addition to C=C Bonds Catalyzed by Transition Metal-Phosphine-Phosphite Complexes (遷移金属—ホスフィンホスファイト錯体を触媒とした炭素—炭素 二重結合へのエナンチオ選択的付加反応に関する研究)

(主 査)  
論文調査委員 教 授 内本喜一朗 教 授 光 藤 武 明 教 授 大 瀧 幸 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、遷移金属ホスフィン—ホスファイト錯体を用いた炭素—炭素二重結合へのエナンチオ選択的付加反応に関する研究成果をまとめたものであり、序論および概要と4章とからなっている。

序論および概要では、遷移金属不斉配位子錯体を触媒として用いた鏡像選択的反応の有機化合物不斉合成における重要性を示している。次いで不斉反応を高選択的に行うための不斉配位子の構造的ならびに電子的特徴を考察し、本論文の研究成果の概要をまとめている。特に一つの配位子上にホスフィンとホスファイトの電子のおよび立体的に異なる二種類のリン原子を持つ配位子の不斉反応における重要性を示している。

第1章では、(R)-2-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalen-2'-yl (S)-1,1'-binaphthalene-2,2'-diyl phosphite [(R,S)-BINAPHOS] と、新規に合成したジメチル誘導体 (R)-2-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalen-2'-yl (S)-3,3'-dimethyl-1,1'-binaphthalene-2,2'-diyl phosphite [(R,S)-3,3'-Me<sub>2</sub>-BINAPHOS] を不斉配位子としたルテニウム錯体を合成し、これを触媒として用いた炭素—炭素二重結合を環内に持つ含酸素および含窒素5員環への不斉ヒドロホルミル化反応に関する研究成果を記している。この反応においては、上記の錯体を触媒として用いた反応は、いずれも高エナンチオ選択的に反応が進行するが、(R,S)-3,3'-Me<sub>2</sub>-BINAPHOS—ルテニウム錯体の方が他方よりも多少高選択性が認められることを明らかにしている。反応機構の解明と、反応の適用性の検討も行っており、この触媒を用いた不斉ヒドロホルミル化反応が光学活性ヘテロ環化合物合成の新技术として有用であることを示している。

第2章では、(R,S)-BINAPHOS—ロジウム錯体を用いた共役ジエンの不斉ヒドロホルミル化反応では、1, 3—ジエンの3および4位が適当に置換されている場合には、良好な選択性で末端位に水素が、2位にホルミル基が付加した化合物が得られること、この付加体の鏡像体過剰率は高く、最大97%にものぼることを明らかにしている。この錯体を用いると従来困難であった共役ジエンの不斉ヒドロホルミル化が可

能となることを示しており、ジエンからキラルなアルデヒドを選択的に作り出す新手法を提供している。

第3章では、不斉ホスフィン—ホスファイト—ロジウム錯体を触媒として用いたオレフィンの不斉ヒドロホルミル化の反応機構に関する研究成果を記している。高い一酸化炭素圧が反応を抑制すること、水素圧は反応に大きな影響を与えないこと、一酸化炭素圧、水素圧は反応の位置選択性およびエナンチオ選択性に与える影響は小さいこと、このヒドロホルミル化反応では、位置選択性、エナンチオ選択性は錯体へのオレフィン挿入反応によるアルキルロジウム生成過程で制御されること、この反応におけるオレフィン挿入反応の可逆性が反応の選択性に影響すること、アルケンにおいてはこの可逆性は少ないことを明らかにしている。

第4章では(R,S)-BINAPHOS—ニッケルおよび(R,S)-BINAPHOS—パラジウム錯体を触媒として用いたノルボルネンの不斉ヒドロシアノ化反応について記している。まずニッケル錯体およびパラジウム錯体の構造を明らかにし、それぞれの不斉ヒドロシアノ化反応触媒としての活性を調べている。反応はニッケル錯体を用いても、パラジウム錯体を用いても進行するが、パラジウム錯体を用いた場合がエナンチオ選択性が高いことを明らかにし、また過剰の配位子の存在が反応を抑制することを示し、錯体構造と触媒活性を明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属ホスフィン—ホスファイト錯体を触媒として用いた炭素—炭素二重結合へのエナンチオ選択的付加反応に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 炭素—炭素二重結合を環内に持つ含酸素および含窒素5員環化合物へのヒドロホルミル化反応は、不斉ホスフィン—ホスファイト—ロジウム錯体を触媒として用いると高エナンチオ選択的に進行することを明らかにし、また新規に合成した不斉配位子(R)-2-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalen-2'-yl(S)-3,3'-dimethyl-1,1'-binaphthalene-2,2'-diyl phosphite [(R,S)-3,3'-Me<sub>2</sub>-BINAPHOS]を用いると選択性が高いことを明らかにしている。

2. 1,3—ジエンの(R,S)—BINAPHOS—ロジウム錯体を触媒として用いた3および4位置換共役ジエンの不斉ヒドロホルミル化では、2位にホルミル基が付加した化合物がエナンチオ選択的に得られることを明らかにし、ジエンを用いる不斉ヒドロホルミル化反応の有用性を明らかにしている。

3. オレフィンへの不斉ヒドロホルミル化の反応機構を解明し、位置選択性、エナンチオ選択性は、錯体へのオレフィン挿入反応によるアルキルロジウム生成過程で決定されることを明らかにしている。

4. (R,S)-BINAPHOS—ニッケルおよび(R,S)-BINAPHOS—パラジウム錯体を触媒として用いるとノルボルネンが良好なエナンチオ選択性で不斉ヒドロシアノ化されることを明らかにしている。

以上、要するに本論文は遷移金属ホスフィン—ホスファイト錯体を用いた炭素—炭素二重結合へのエナンチオ選択的付加反応が、有用化合物の合成に有用であることを示しており、得られた成果は学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成9年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。